

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

雷射在可撓性基板之應用研究  
**The study of laser scribing on flexible substrate**

計畫編號：1012001INER023

受委託機關(構)：元智大學

計畫主持人：柯文政、沈幼敏

聯絡電話：03-4638800 轉 2446

E-mail address：wcke@saturn.yzu.edu.tw

核研所聯絡人員：蔡丁貴

報告日期：101 年 11 月 28 日

## 目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
貳、研究方法與過程.....	5
一、雷射劃線試片準備.....	5
(一) 430 不銹鋼基板.....	5
(二) 鋁基板.....	5
二、雷射劃線過程.....	6
三、非晶矽太陽能電池製作.....	7
參、主要發現與結論.....	9
一、雷射劃線製程.....	9
(一) 430 不銹鋼基板雷射劃線製程.....	9
(二) 鋁基板雷射劃線製程.....	13
二、非晶矽薄膜太陽能電池.....	17
(一) 430 不銹鋼基板電池製作.....	17
(二) 鋁基板電池製作.....	19
三、結論.....	20
肆、參考文獻.....	22

## 中文摘要

本研究為在可撓性金屬基板上以雷射劃線方式進行電性絕緣研究。首先以 430 不銹鋼為基板施作電性絕緣實驗，在結構為 700 nm AZO/2  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ /200 nmAZO/430 不銹鋼基板上進行雷射劃線。使用波長 532 nm 之綠光雷射，在雷射條件為：功率= 490 mW、頻率= 20 KHz、速度= 75 mm/s、焦距= 0 cm，可獲得線寬約為  $\sim 26 \mu\text{m}$ ，電阻值約為 $\sim 20 \text{ M}\Omega$  之絕緣特性。另外，我們亦以鋁基板施作電性絕緣實驗，透過陽極氧化處理在鋁基板上形成氧化鋁電性絕緣層，隨即直接沈積 AZO 透明導電層，進行雷射劃線。在相似綠光雷射條件下，亦可獲得線寬約為  $\sim 25 \mu\text{m}$ ，電阻值約為 $\sim 770 \text{ K}\Omega$  之絕緣特性；另以波長 1064 nm 紅外線雷射進行劃線，在條件為：功率= 6 W、頻率= 25 KHz、速度= 340 mm/s、焦距= 1 cm，可獲得線寬約為  $\sim 62 \mu\text{m}$ ，電阻值高於  $20 \text{ M}\Omega$  之絕緣特性。實驗成果顯示雷射劃線製程未來可運用於可撓性金屬基板太陽能電池模組商品化之應用。

**關鍵字：**雷射劃線、可撓性金屬基板、陽極氧化鋁。

## **Abstract**

The electrical isolation on the flexible metal foil substrate by the laser scribing technique was studied in this project. The experimental results indicated that the isolated 430 stainless steel substrate with high resistance of 20 M $\Omega$  can be achieved by 532 nm green laser with conditions of power = 490 mW, frequency = 20 KHz, scanning speed = 75 mm/s and focus depth = 0 cm. An insulating layer was formed on the surface of Al foil substrate by using the anodic aluminum oxide (AAO) process. By adding the AAO insulating layer, the electrical isolation of Al foil substrate was also finished by the same laser scribing conditions. In addition, the 1064 nm infrared laser with conditions of power = 6 W, frequency = 25 KHz, scanning speed = 340 mm/s and focus depth = 1 cm also used to achieve high resistance (i.e. > 20 M $\Omega$ ) laser scribing insulation on Al foil substrate. The experimental results indicated that the laser scribing technique will be available for a commercial cell module.

**Keywords:** Laser scribing, flexible metal substrate, anodic aluminum oxide

## 壹、計畫緣起與目的

非晶矽太陽能電池受限於本身材料能隙，所能產生的電壓大約在0.85 伏特。然而，一般3C個人電子產品驅動電壓至少都在3伏特以上，單片非晶矽太陽能電池並無法直接用於大部份的電子元件，而解決方法便是將數個太陽能電池元件進行串接，以增加其輸出電壓。將太陽能電池元件串接後再加上防水的封裝就是市面上所見到的太陽能電池模組。

在非晶薄膜太陽能電池串接方面，早期主要利用金屬光罩方式來達成絕緣目的，但近年來業界一般採取雷射劃線製程技術(Laser Scribing Process)。以日本ULVAC 公司製作非晶矽薄膜太陽能電池模組為例，在取得透明導電玻璃基板 (TCO glass substrate)後，進行第一道TCO基板雷射切割；隨後進入PECVD鍍膜製程，完成PIN層之電池元件結構，再進行第二道非晶矽薄膜切割；隨後使用濺鍍方式鍍上金屬背電極，最後進行第三道金屬背電極之雷射切割，利用上敘步驟完成模組製作。而其他薄膜太陽能電池也是利用雷射切割技術來製作模組，但根據電池結構的差異將會有不同的切割順序與沉積順序。

目前市售非晶矽薄膜太陽能電池主要以玻璃當基板，然而玻璃基板之重量、不可撓曲性、易破損..等缺點，限縮了薄膜太陽能電池應用範圍。如以可撓式基板取代玻璃基板，除重量可降低一半外；具可撓性之優勢非常容易與 3C 電子產品進行整合，開發創新性產品。常見之可撓式基板包含了高分子聚合物、不銹鋼與鋁..等材料。高分子聚合物可撓式基板無法承受高溫鍍膜製程(<350°C)，相較之下，可撓式金屬基板均可承受到 500°C 以上之高溫鍍膜製程，對於電

池結構之鍍膜材料品質提升將更具優勢。由於可撓式金屬基板具導電特性，使用雷射劃線製程進行電池串接無法比照玻璃基板，直接切割 TCO 層，即可達成電池間電性隔絕。故必須重新開發在可撓式金屬基板上之薄膜太陽能電池雷射劃線技術。

## 貳、研究方法與過程

### 一、雷射劃線試片準備

#### (一)430 不銹鋼基板

首先在厚度為 200  $\mu\text{m}$ 、面積為 10  $\text{cm}\times 10\text{ cm}$  之 **430 不鏽鋼基板**上用 sputter 濺鍍 200 nm 的 AZO 當界面層，該界面層主要目的為改進  $\text{SiO}_2$  絕緣層直接成長於不銹鋼基板附著性不佳問題。接著使用 ECRCVD 於 AZO 界面層上成長厚度約 2  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  絕緣層，表一所示為  $\text{SiO}_2$  絕緣層成長條件。最後再於  $\text{SiO}_2$  絕緣層上成長 700 nm AZO 導電層，即可進行雷射劃線實驗。

表一 ECRCVD 成長  $\text{SiO}_2$  絕緣層條件

矽烷 (sccm)	二氧化碳 (sccm)	氫氣 (sccm)	氫氣 (sccm)	功率 (W)	壓力 (mTorr)	沈積速率 (nm/s)
17	48	80	20	1000	5	1

#### (二)鋁基板

在**鋁基板**(純度 99.9%、厚度 500  $\mu\text{m}$ )上施作電性絕緣實驗，包含下列步驟：(1)清洗鋁基板、(2)利用陽極氧化製程，在鋁基板表面形成厚度數微米之具奈米尺度孔洞氧化鋁絕緣層、(3)於氧化鋁絕緣層濺鍍厚度為 1  $\mu\text{m}$  AZO 導電層，即可進行雷射劃線實驗。陽極氧化製程參數為：0.3M 草酸溶液、溶液溫度 15 $^{\circ}\text{C}$ 、電壓 40V、時間 1 小時，即可在鋁基板上形成電阻值高於 20  $\text{M}\Omega$  以上之氧化鋁絕緣層。

由於鋁基板表面留有明顯機械拋痕，且拋痕具有一定深度，將使未來非晶矽薄膜太陽能電池電性失效。本研究中利用布輪機先對鋁基板進行微拋，將原始機械拋痕深度降低；再配

合電解拋光過程，達到具鏡面光滑度之鋁基板。電解拋光條件為：電壓 20V、溫度 10°C、電解液為 15%過氯酸 + 70%乙醇 + 15%單丁醚乙二酯、拋光時間為 7.5 分鐘。電解拋光後之試片即可進行陽極氧化處理製程，在具鏡面光滑度之鋁基板上形成氧化鋁絕緣層。

## 二、雷射劃線過程

雷射劃線製程，主要是使用紅外光/綠光(波長 1064 nm/532 nm)的雷射對 AZO 導電層做切割。相關實驗流程如圖 1 所示。雷射劃線後將使用三用電錶進行量測，雷射劃痕兩側間其電阻值至少需數十 KΩ 以上。

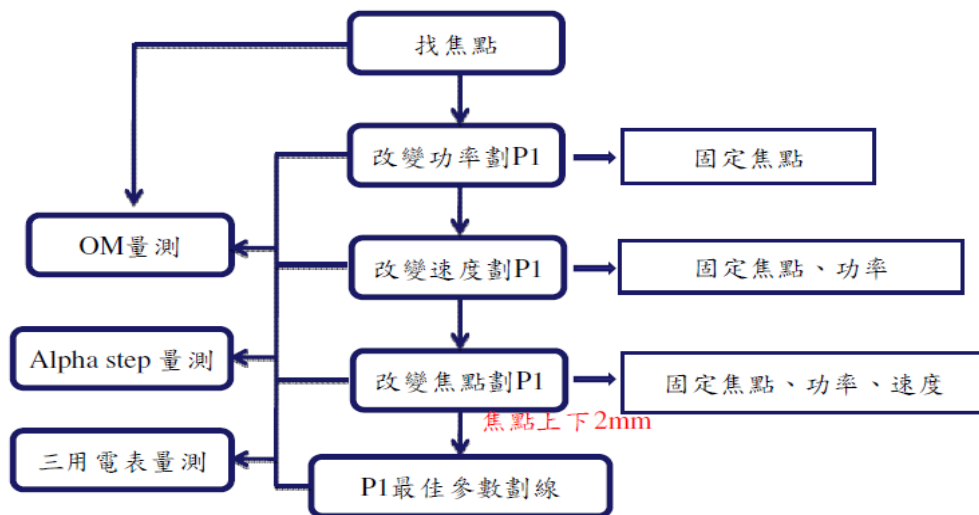


圖 1. 雷射劃線製程流程圖。



### 三、非晶矽薄膜太陽能電池製作

圖 2 所示為本研究中成長在 430 不銹鋼基板之電池結構。首先在 430 不銹鋼基板上以 sputtering 方式成長厚度約 60 nm 金屬銀，銀層功效有隔絕不銹鋼基板之鐵、鉻..等雜質在成長非晶矽薄膜過程中，擴散進入 PIN 吸光層，影響電池光電轉換效率；此外，尚可增加入射光反射回 PIN 吸光層，增加對入射太陽光之吸收效率，提升電池效率；而銀的金屬功函數為 4.26 eV 與非晶矽薄膜可以形成良好之歐姆接觸，降低電池結構之串聯電阻值。隨後在銀金屬層上以 PECVD 沈積厚度分別為 20 nm/300 nm/10 nm 之 N-I-P 非晶矽薄膜吸光層；再於 PIN 吸光層上以 sputtering 濺鍍厚度為 150 nm 之 AZO 透明導電金屬層；最後鍍上銀指狀電極，完成本研究之電池結構。

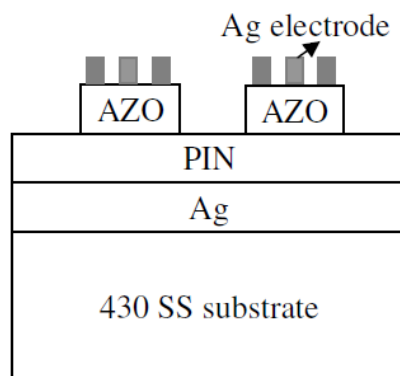


圖 2. 430 不銹鋼基板上之非晶矽太陽能電池結構示意圖。

在鋁基板上之非晶矽薄膜太陽能電池結構如圖 3 所示，首先在 AAO 絕緣層上(黃色區域)濺鍍 Ag/AZO 導電層作為背電極；以紅外線雷射光進行 Ag/AZO 導電層劃線(紅色虛線)，此步驟將 Ag/AZO 導電層一分為二，並使用三用電錶確認左右兩側 Ag/AZO

導電層互不導通。隨即在 Ag/AZO 導電層區域面積內成長 PIN 非晶矽薄膜太陽能電池結構；最後分別在雷射劃線隔開之左右兩側區域面積，鍍上約 1cm x 1cm AZO 導電層，再鍍上銀指狀電極，即完成電池結構製備。由於背電極已使用紅外光雷射劃開，左右兩側之電池應各自獨立不相關，因此可以分別量測各個電池光電轉換效率，以驗證雷射劃線之電性隔離可行性。

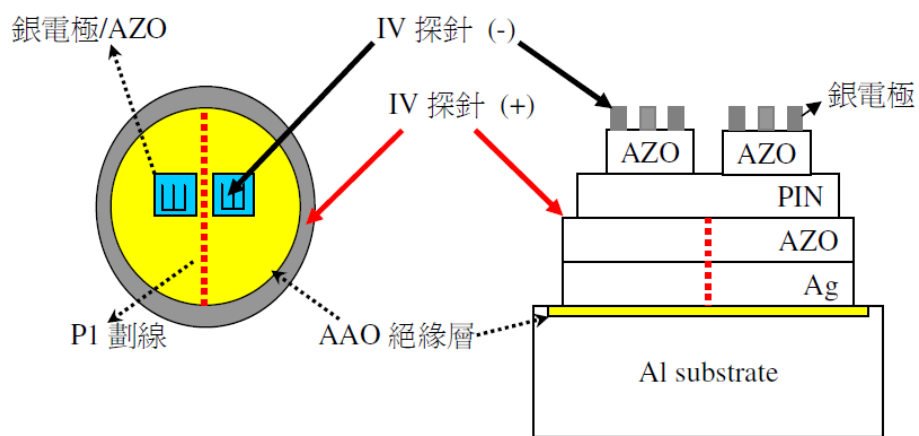


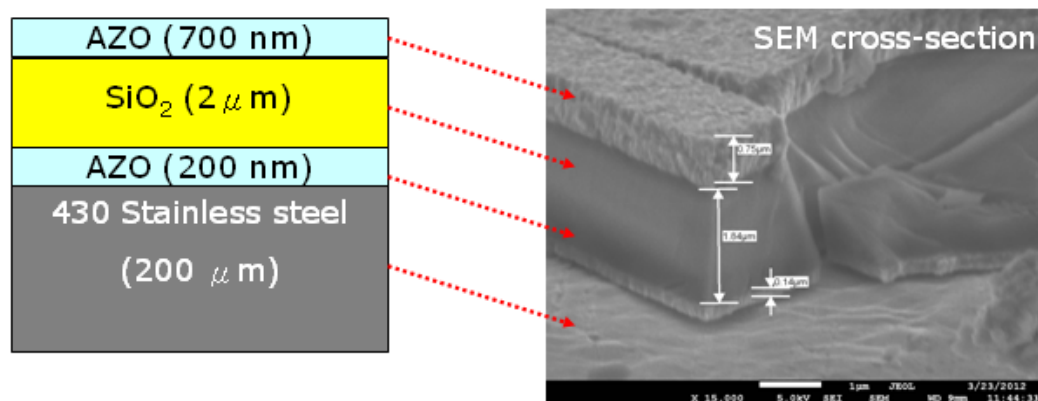
圖 3. 鋁基板上非晶矽薄膜太陽能電池結構示意圖。

## 參、主要發現與結論

### 一、雷射劃線製程

#### (一) 430 不銹鋼基板雷射劃線製程

圖 4 所示為 430 不銹鋼基板上沈積 200 nm AZO/2  $\mu\text{m}$  SiO<sub>2</sub>/700 nm AZO 之 SEM 側視圖，由於基板面積達 100 cm<sup>2</sup>，為瞭解各層鍍膜厚度均勻性，我們分別量測試片對角線上等間距下 5 個點的厚度資料，資料顯示在 100 cm<sup>2</sup> 之 430 不銹鋼基板上，鍍膜厚度之均勻性並不理想。推測可能原因為 430 不銹鋼基板本身翹曲度過大，造成中間區域鍍膜厚度偏厚，外圍厚度偏薄。



#### ➤ 膜厚均勻度分析

	AZO(nm)	SiO <sub>2</sub> (nm)	AZO(nm)
1	0.11	1.48	0.63
2	0.14	1.84	0.75
3	0.23	1.56	0.76
4	0.23	1.71	0.75
5	0.24	1.59	0.74

圖 4. 430 不銹鋼基板上 SEM 影像膜厚分析結果。

由於使用之 430 不銹鋼基板厚度僅 200  $\mu\text{m}$ ，故基板呈現一曲率，將導致雷射劃線製程無法精準對焦。針對此問題，我們製作了如圖 5(a)所示之夾具，利用夾具四周圍螺絲將不銹鋼基板夾平，以進行雷射劃線製程。圖 5(b)所示為使用夾具夾平不銹鋼基板進行雷射劃線製程後之試片相片，圖中可以清楚看到雷射劃線痕跡，而不銹鋼基板上呈現之彩色同心圓環，為不銹鋼基板上沈積 200 nm AZO/2  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ /700 nm AZO 所導致之干涉現象。

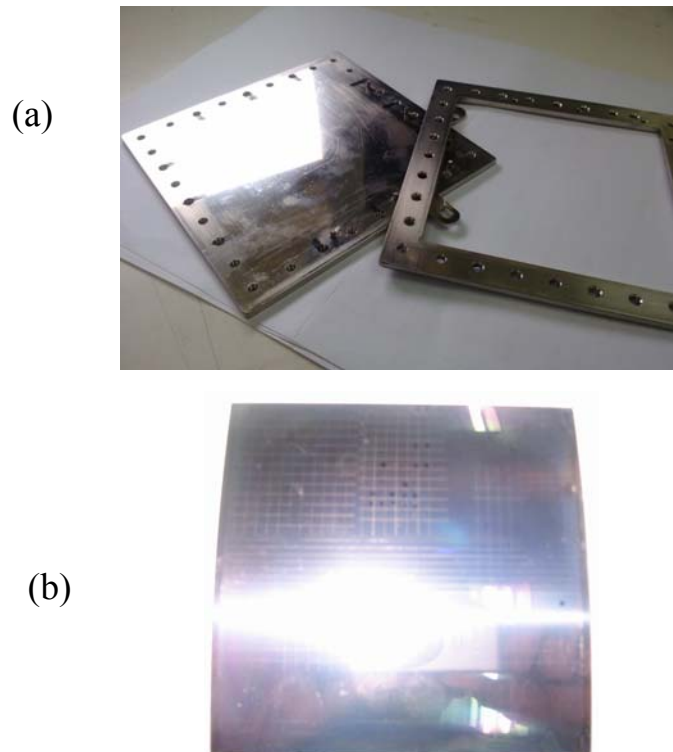


圖 5. (a)自製之不銹鋼基板夾具，(b)不銹鋼經雷射劃線後之外觀相片。

首先以波長 1064 nm 紅外光雷射進行劃線製程，首先進行雷射焦距測試，焦距測試為利用系統之 Q-switch 開關，在固定雷射

能量條件下，調整焦距值，當雷射離焦時，在不銹鋼基板上打出之孔洞直徑偏大，重複改變不同焦距，直到找出最小直徑之孔洞，即為雷射焦點。接著以此雷射焦距進行各項雷射條件下劃線製程電性絕緣測試。圖 6 為本研究利用 1064 nm 紅外光雷射劃線 OM 影像圖(放大倍率為 200 倍)。在固定雷射移動速度=350 mm/s 與焦距=30 mm 下，改變雷射功率，由圖可觀察即便功率增加到 6 W，雷射僅能達到點狀分布，無法形成線條；接著我們將雷射功率設定在 3 W、焦距=30 mm，調整雷射移動速度，在 200-250 mm/s 條件下可獲得線狀之雷射劃痕。然而，該條件下依舊無法達到絕緣效果，推測原因為，紅外線功率依然偏強，容易造成劃穿厚度僅 2 $\mu$ m 之 SiO<sub>2</sub> 絕緣層，致使位於 SiO<sub>2</sub> 上下兩層之 AZO 導通，絕緣失效。

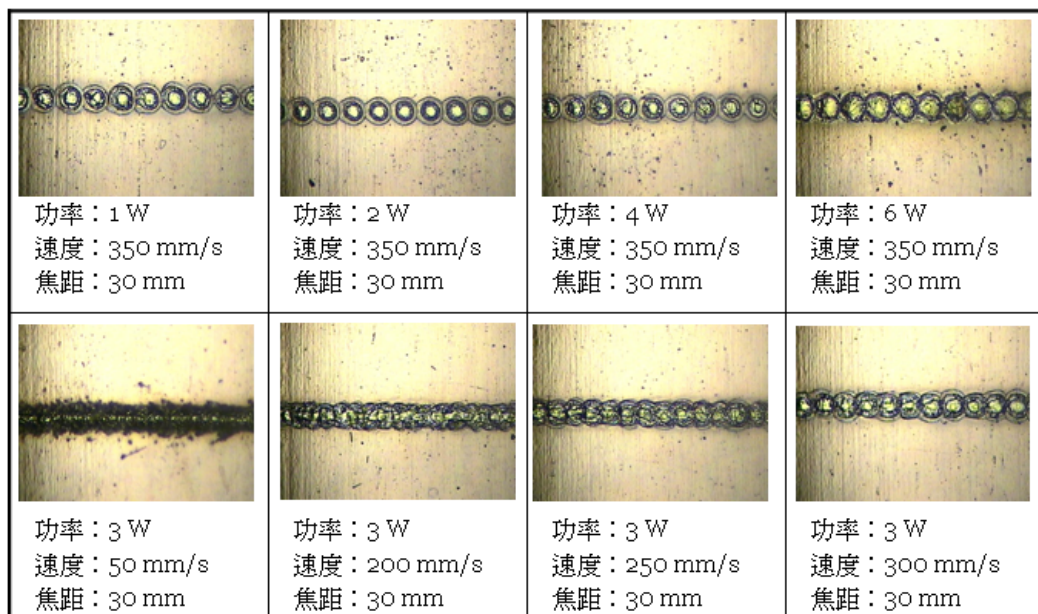
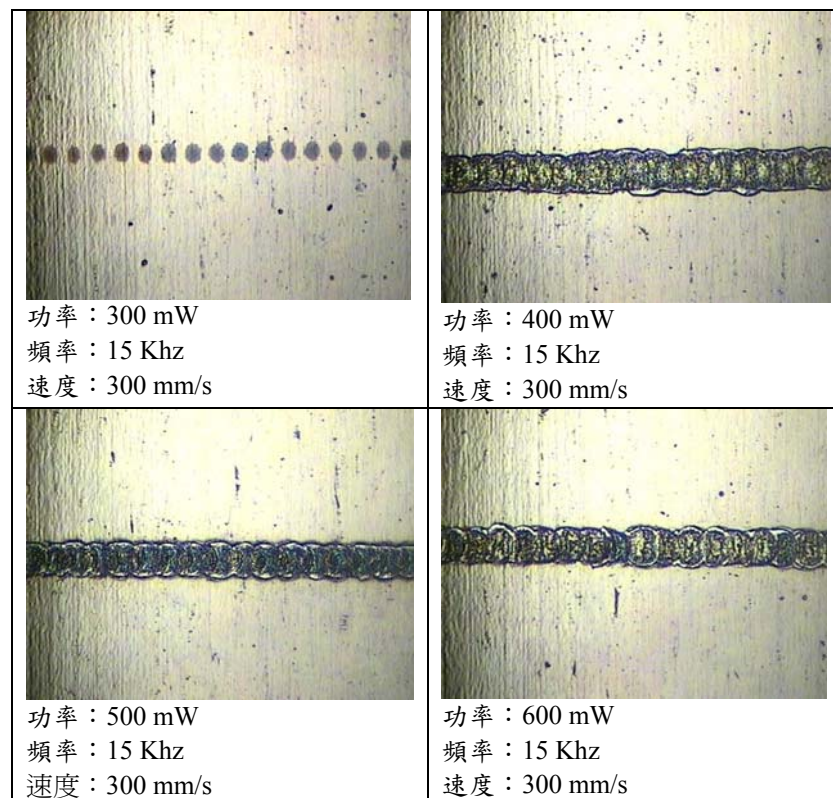


圖 6. 改變紅外光雷射條件進行 430 不銹鋼基板劃線之光學顯微影像圖。

有鑑於紅外光雷射無法達到電性絕緣目標，我們改成功率較低之 532 nm 綠光雷射進行雷射劃線實驗，經由反覆多次的測試，我們歸納出一組較理想之劃線成果，如圖 7 所示為改變綠光雷射功率條件進行 430 不銹鋼基板雷射劃線實驗之光學顯微鏡影像圖，雷射功率為 490 mW 時，可得到連續線狀之雷射劃痕，線寬約 26  $\mu\text{m}$ ，使用三用電錶量測，阻值可高於 20 M $\Omega$ 。截至目前為止，我們僅能在面積約 1  $\text{cm}^2$  (即長度約 1 公分)之區域下，確保絕緣特性。由於 SiO<sub>2</sub> 絕緣層厚度僅 2  $\mu\text{m}$ ，遠小於基板曲度造成高度落差，故要做到更大面積之絕緣效果，必須將 SiO<sub>2</sub> 絕緣層再加厚；或者更改夾具設計，使基板表面更加平坦。



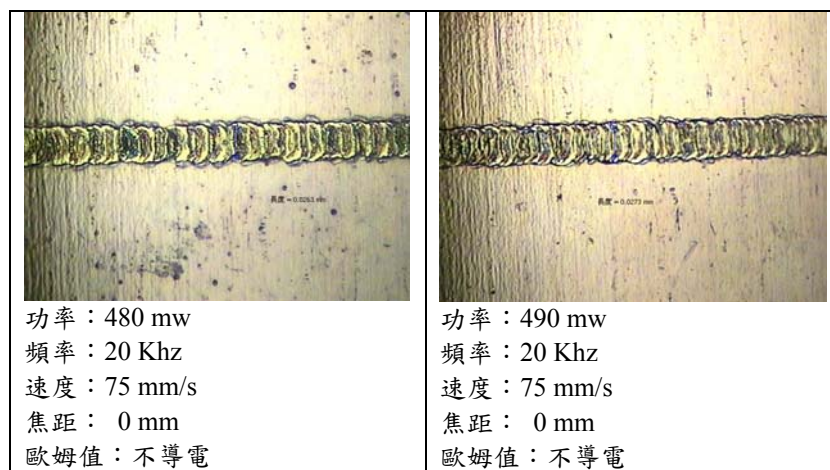


圖 7. 改變綠光雷射功率進行不銹鋼基板劃線之光學顯微影像圖。

## (二) 鋁基板雷射劃線製程

由於不銹鋼基板具導電特性，要完成電池串接，必須額外鍍上一層  $\text{SiO}_2$  絕緣層，此舉不但增加模組製程成本，繁雜鍍膜程序更降低了產能。此外， $10 \times 10 \text{ cm}^2$  430 不銹鋼基板翹曲遠大於  $\text{SiO}_2$   $2 \mu\text{m}$  厚度，雷射容易劃穿  $\text{SiO}_2$  層，造成絕緣失效，無法應用於大面積製程。有鑒於此，本研究提出另一種可撓性金屬基板—鋁基板，嘗試使用陽極氧化鋁製程，先在鋁基板上形成具奈米孔洞氧化鋁絕緣層。圖 8 所示為不同陽極氧化製程條件成長之具奈米孔洞氧化鋁絕緣層 SEM 影像圖。陽極氧化條件主要使用 0.3 M 草酸、固定 40V 偏壓下，改變陽極氧化處理時間與陽極氧化溫度，由圖 8 可見在第一次陽極氧化處理後，鋁基板表面已形成高密度之氧化鋁奈米孔洞，在經過溫度 25 度、重量百分比 6% 之磷酸浸泡 35 分鐘後，可將氧化鋁奈米孔洞加大。經兩次陽極氧化與磷酸擴孔處理後，鋁基板表面已形成緊密相鄰之氧化鋁絕緣層。圖 9

為本研究使用 4 吋鋁基板在完成陽極氧化鋁製程後以數位相機拍攝之相片，經由三用電錶測試，該氧化鋁絕緣層阻值高於 20 MΩ。

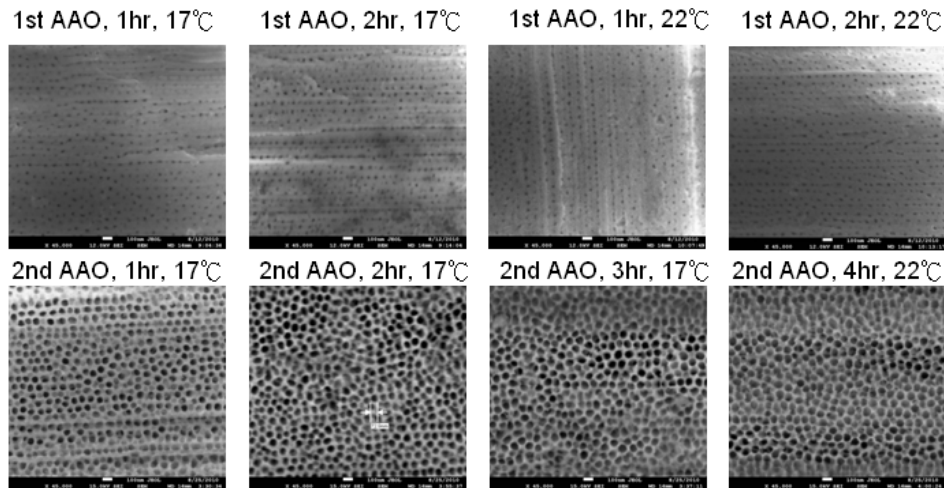


圖 8. 鋁基板經陽極氧化處理表面 SEM 影像圖。

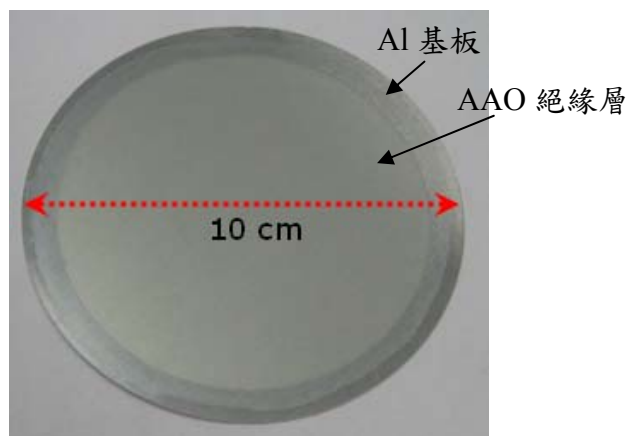


圖 9. 四吋鋁基板經陽極氧化處理後影像圖。

隨後在於氧化鋁絕緣層上濺鍍厚度約 1 $\mu$ m AZO 透明導電層，即可進行雷射劃線製程實驗。圖 10 為使用綠光 532 nm 雷射光進行劃線後之鋁基板表面相片，雷射劃線痕跡明顯可見。然而相較於 430 不銹鋼基板，由於鋁導熱係數遠高於不銹鋼基板；此外鋁



基板表面之具奈米孔洞氧化鋁絕緣層會造成基板表面之雷射光束產生散射行為，故必須以較高雷射功率進行雷射劃線製程。在雷射條件為功率 1000 mW、頻率 25KHz 與速度 30mm/s 進行劃線(如圖 10(b))，可得到一連續線寬約 25  $\mu\text{m}$  雷射劃痕，使用三用電錶量測，阻值約可達 770 K $\Omega$ 。圖 10(b)可觀察到表面仍有許多機械拋光刮痕，接下來步驟將對鋁基板先進行電解拋光，改善鋁基板表面粗糙度，相信能進一步提升電性絕緣阻值。

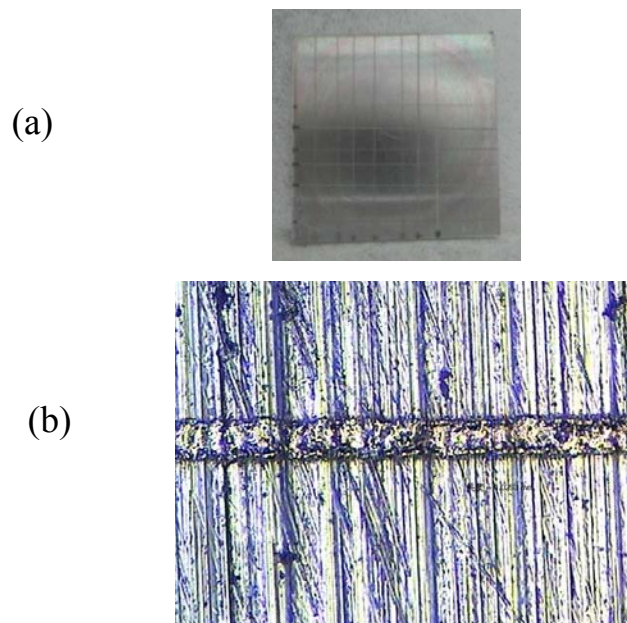


圖 10. (a)鋁基板經雷射劃線後之外觀相片，(b)使用綠光雷射劃線之 OM 影像圖。

由於鋁基板表面存在機械刮痕，此刮痕深度深淺不一，未來 PIN 非晶矽薄膜鍍膜時將造成短路，致使電池失效。有鑒於此，我們利用布輪拋光，先將機械刮痕深度降低；再利用電解拋光方式以獲得一鏡面般光亮之鋁基板，再進行陽極氧化處理，在鋁基板上形成具有良好平整度之氧化鋁絕緣層。圖 11 為比較經過不同

表面處理後之鋁基板外觀圖，如圖 11(c)可以發現到經布輪拋光，再經過電解拋光 7.5 分鐘後，可以得到鏡面般光亮之鋁基板。

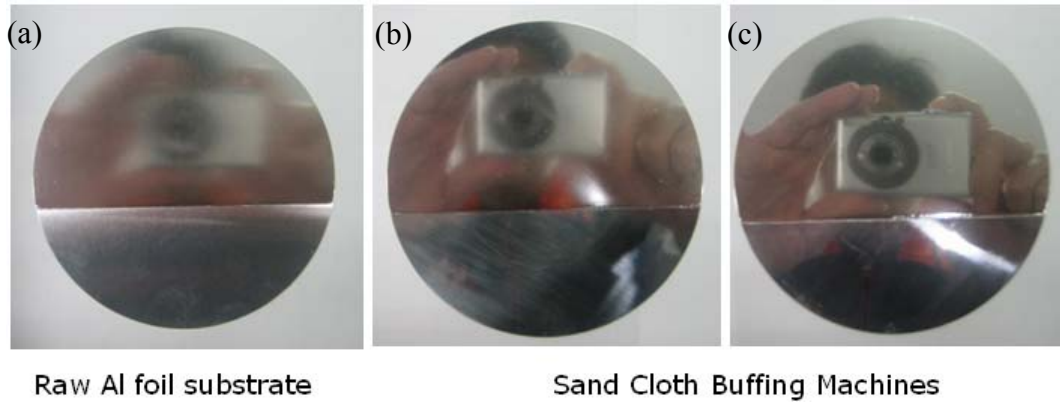
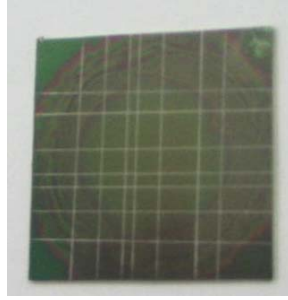


圖 11. 鋁基板經不同表面處理步驟後外觀圖。(a)原始鋁基板經 EP 5 分鐘後、(b)鋁基板經布輪拋光後再進行 5 分鐘 EP 拋光、(c) 鋁基板經布輪拋光後再進行 7.5 分鐘 EP 拋光。

為進一步提升雷射劃線後之絕緣電阻值，我們在電解拋光之鋁基板完成陽極氧化製程，並於氧化鋁絕緣層上濺鍍 AZO，再進行雷射劃線製程。由圖 12 可觀察到，鋁基板經過電解拋光後，表面機械刮痕已明顯消除，然而表面仍出現許多小黑點。由於鋁基板表面平整度改善，雷射焦點變得較容易對焦，本次實驗使用波長 1064 nm 紅外線雷射劃線，在條件為：功率= 6 W、頻率= 25 KHz、速度= 340 mm/s、焦距= 1 cm，可獲得線寬約為  $\sim 62 \mu\text{m}$ ，電阻值高於 20 M $\Omega$  之絕緣特性。

(a)



(b)

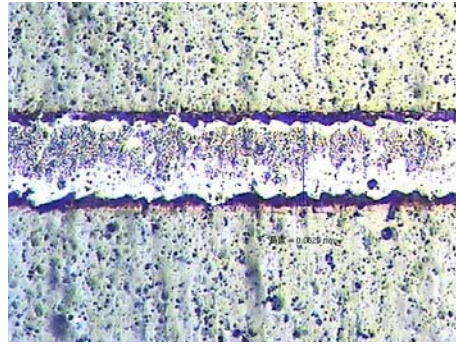


圖 12. (a)EP 後鋁基板雷射劃線外觀相片，(b)使用紅外光雷射劃線之 OM 影像圖。

## 二、非晶矽薄膜太陽能電池

### (一) 430 不銹鋼基板電池製作

經由上述雷射劃線成果，我們僅能在  $1 \text{ cm}^2$  面積之不銹鋼基板上完成雷射劃線絕緣，因此僅直接在 430 不銹鋼基板上製作單電池結構，電池結構如研究方法所述。圖 13 為在 AM 1.5G 條件下，量測該電池光電轉換效率，短路電流( $J_{sc}$ )為  $10.9 \text{ mA/cm}^2$ 、開路電壓( $V_{oc}$ )為  $0.73 \text{ V}$ 、填充因子(FF)為 45%、光電轉換效率為 3.6%。

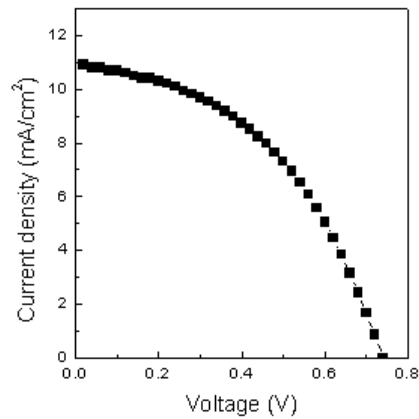


圖 13. 430 不銹鋼基板上之非晶矽薄膜太陽能電池在 AM1.5G 條件下 IV 曲線圖。

如圖 14 所示，由於 430 不銹鋼基板上存在機械拋痕，該機械拋痕嚴重影響到電池之光電轉換特性，藉由電解拋光過程，可將 430 不銹鋼基板表面機械拋痕消除，得到鏡面般光亮之表面。此外根據我們最近研究結果顯示，430 不銹鋼基板表面經過電解拋光過程後，除改善表面粗糙度外，表面亦形成一層緻密的 CrO 鈍化層，該鈍化層有效隔絕 PECVD 電池結構成長過程中，基板鐵、鎳..等雜質擴散進入電池結構，影響電池之性能。圖 15 顯示經由 EP 處理後，電池轉換效率可以有效提升到 5.4%。

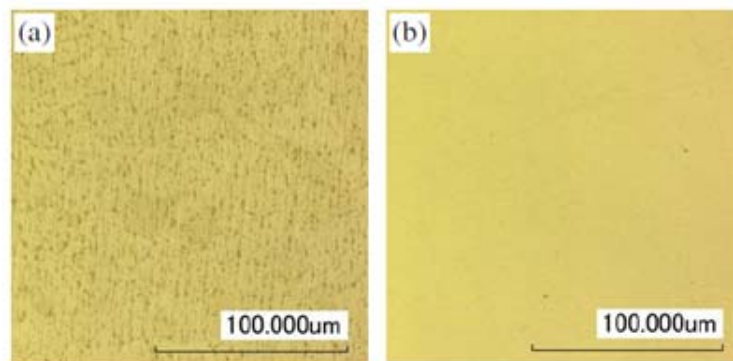


圖 14. (a)未處理與(b)經電解拋光後 430 不銹鋼基板之 OM 影像圖。

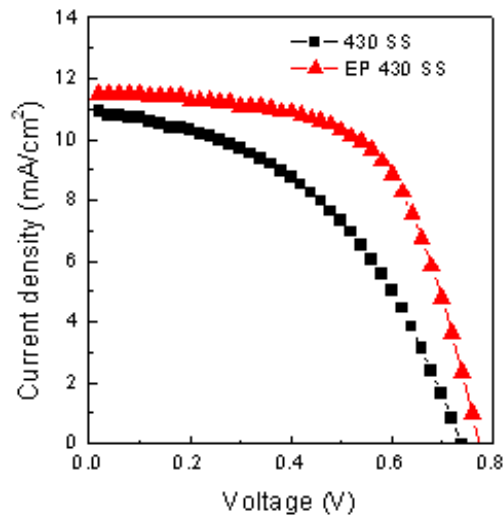


圖 15. 非晶矽薄膜太陽能電池成長於未處理與經電解拋光後 430 不銹鋼基板之 IV 曲線圖。

## (二) 鋁基板電池製作

截至目前為止，我們已能在 4 吋鋁基板上以紅外光雷射劃出長度達 5 cm 以上仍保有絕緣效果之鋁基板(如圖 16(a)所示)。圖 16(b)為在具 AAO 絕緣層上成長非晶矽薄膜太陽能電池外觀相片圖，目前我們仍未在該試片上量測到電池之光電轉換效率，而電池失效推測主要原因為：基板表面粗糙度依舊過大(此次實驗之鋁基板並未經過布輪拋光與電解拋光)，造成電池結構短路，故量測不到效率。接下來的實驗中，我們將嘗試將電池結構成長在具鏡面光亮之鋁基板上，如能量測到電池效率，即可結合雷射劃線成果在可撓性鋁基板上製備出電性隔絕後之太陽能電池。

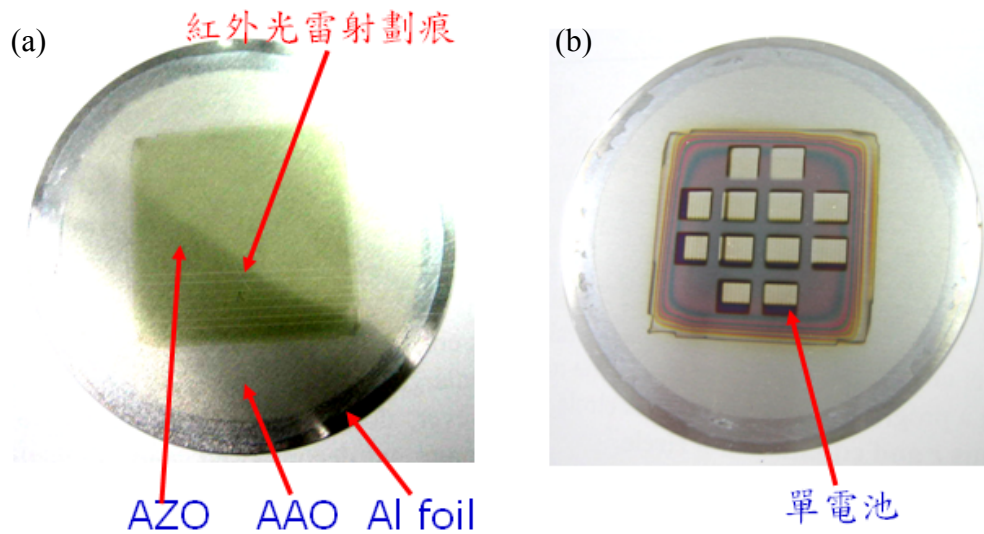


圖 16. (a)在 4 吋鋁基板上使用紅外光雷射劃線之劃痕，(b)在具 AAO 絕緣層之 4 吋鋁基板上成長非晶矽薄膜太陽能電池。

### 三、結論

本研究中我們已能使用波長 532 nm 綠光雷射劃線製程完成 430 不銹鋼基板上之電性絕緣，優化相關綠光雷射條件後，電阻值可達 20 MΩ 以上。此外，亦以 1064 nm 紅外光雷射劃線完成鋁基板上之電性絕緣，相較於 430 不銹鋼基板，需要於其上沈積一層氧化物絕緣層，才能完成電性隔絕。鋁基板僅須要簡單陽極氧化處理，即可在鋁基板上形成厚度達數微米之氧化鋁絕緣層。經優化紅外光雷射條件，鋁基板上之電阻值高達 20 MΩ 以上。

在非晶矽薄膜太陽能電池製作方面，430 不銹鋼基板施作非晶矽薄膜太陽能電池，轉換效率可達 3.6%；利用電解拋光改善基板粗糙度後，電池轉換效率可提升到 5.4%。而鋁基板表面由於粗糙度過大，鋁基板上依舊殘留許多直徑約微米級之孔洞，該些微米級孔洞造成電池結構產生短路狀態，致使光電轉換效率偏低。相

信未來在改善鋁基板表面粗糙度後，即可提升電池之光電轉換效率，配合雷射劃線製程開發出可商品化之創新產品。

## 肆、参考文献

1. M.N. van den Donker, A. Gordijn, H. Stiebig, F. Finger, B. Rech, B. Stannowski, R. Bartl, E.A.G. Hamers, R. Schlatmann, G.J. Jongerden, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 572.
2. K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, S. Fukuda, T. Sawada, T. Meguro, H. Takata, T. Suezaki, Y. Koi, K. Hayashi, T. Suzuki, M. Ichikawa, A. Nakajima, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 74 (2002) 449.
3. H. Fujiwara, T. Kaneko, and M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 133508.
4. T. Söderström, F. –J. Haug, X. Niquille, V. Terrazzoni, and C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 063501.
5. D. Girginoudi, C. Tsiarapas, N. Georgoulas, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3898-3903.
6. X. M. Deng, X. B. Liao, S. J. Han, H. Povolny, P. Agarwal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62 (2000) 89.
7. A. Kolodziej, P. Krewniak, S. Nowak, *Opto-electronics Review*, 11 (2003) 281.
8. H.S. Rehal, M.P. Lesniak, A.E. Hughes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1996) 934.
9. A. Ali, T. Gouveas, M.A. Hasan, S.H. Zaidi, M. Asghar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 2805.



10. D. Macdonald, T. Roth, P.N.K. Deenapanray, K. Bothe, P. Pohl, and J. Schmidt, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 083509.
11. S. Y. Lim and D. Macdonald, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 2485.
12. A. P. Abbott, G. Capper, K. J. McKenzie, K. S. Ryder, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 4420.
13. L. S. Andrade, S. C. Xavier, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio, *Electrochimica Acta.* 50 (2005) 2623.
14. C.C. Lin, C.C. Hu, *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 3356.
15. W.C. Ke, S.L. Chen, C.H. Shih, Y.C. Chang and S.J. Lee, *Surf. Coat Technol.* [doi:10.1016/j.surfcoat.2012.04.055]